

DIALOG(R)File 350:Derwent WPIX
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014144983

WPI Acc No: 2001-629197/ 200173

XRAM Acc No: C01-187613

Manufacture of (meth)acrylate ester comprises subjecting content in bottom of fractionating column after purification of ester to esterification and/or separation and purification

Patent Assignee: NIPPON SHOKUBAI CO LTD (JAPC)

Number of Countries: 002 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2001181233	A	20010703	JP 2000311413	A	20001012	200173 B
CN 1291606	A	20010418	CN 2000130488	A	20001012	200173

Priority Applications (No Type Date): JP 99289345 A 19991012

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2001181233	A		5 C07C-067/08	
CN 1291606	A		C07C-069/54	

Abstract (Basic): JP 2001181233 A

NOVELTY - Methacrylic acid and 1-4C aliphatic alcohol are esterified in the presence of acid catalyst. (Meth)acrylate ester obtained is separated from ester containing mixture and purified using an acid separation column, light boiling separation column and fractionating column. The content in the bottom of fractionating column is subjected to esterification and/or separation and purification.

USE - For manufacture of (meth)acrylate ester.

ADVANTAGE - The polymerization inhibitor in the bottom of fractionating column, is recycled effectively. Manufacturing cost of (meth)acrylate ester is reduced. Residual (meth)acrylate ester in bottom of fractionating column is collected effectively. Thereby, (meth)acrylate ester is manufactured with high yield.

pp; 5 DwgNo 0/2

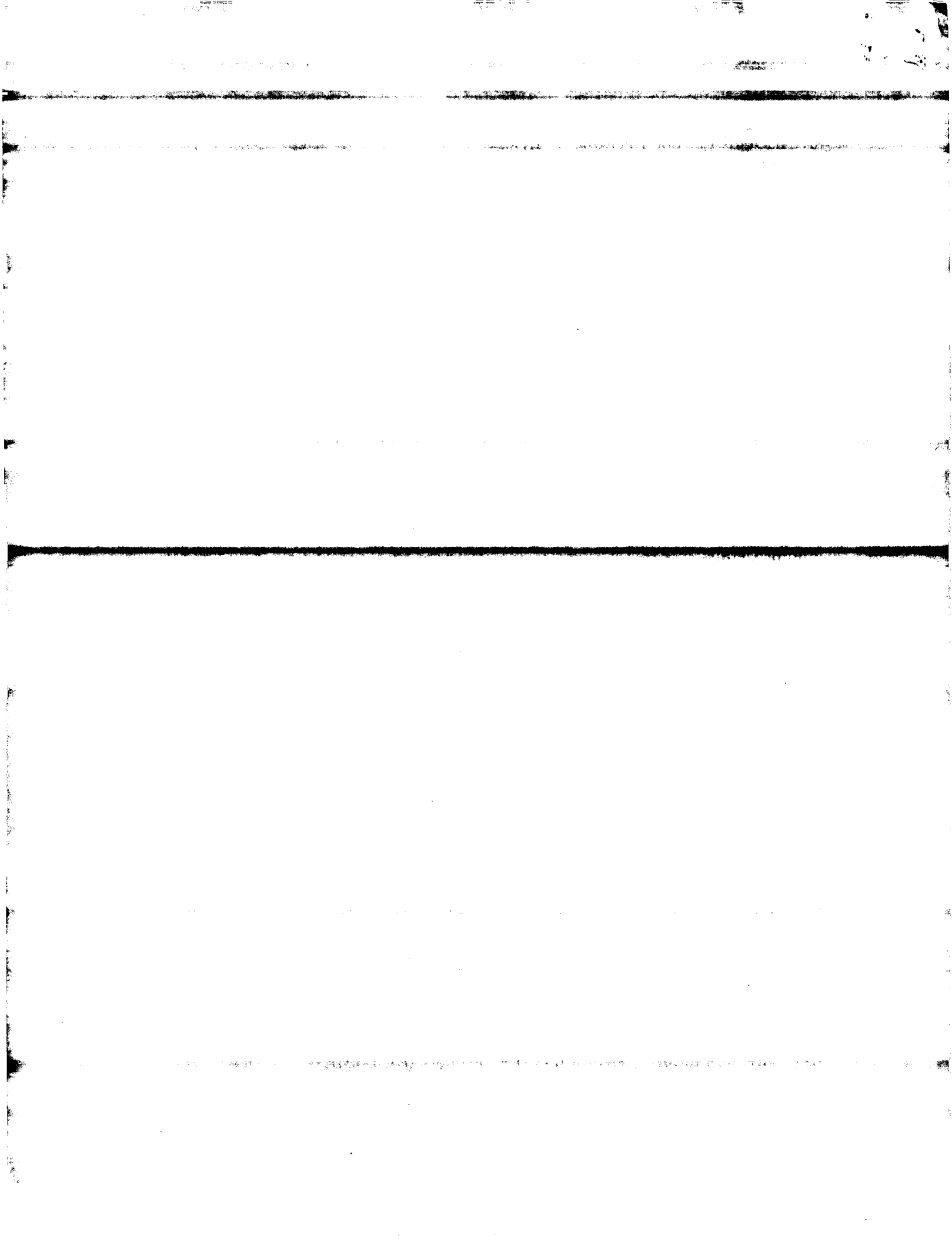
Title Terms: MANUFACTURE; METHO; ACRYLATE; ESTER; COMPRISE;
SUBJECT; CONTENT; BOTTOM; FRACTIONATE; COLUMN; AFTER;
PURIFICATION; ESTER; ESTERIFICATION; SEPARATE; PURIFICATION

Derwent Class: A41; E17

International Patent Class (Main): C07C-067/08; C07C-069/54

International Patent Class (Additional): C07B-061/00; C07C-067/54

File Segment: CPI



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-181233

(P2001-181233A)

(43) 公開日 平成13年7月3日(2001.7.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミナル(参考)
C 0 7 C 67/08		C 0 7 C 67/08	4 H 0 0 6
67/54		67/54	4 H 0 3 9
69/54		69/54	Z
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願2000-311413(P2000-311413)	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成12年10月12日(2000.10.12)	(72) 発明者	中原 整 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会 社日本触媒内
(31) 優先権主張番号	特願平11-289345	(72) 発明者	上岡 正敏 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会 社日本触媒内
(32) 優先日	平成11年10月12日(1999.10.12)	Fターム(参考)	4H006 AA02 AC48 AD11 BA66 BD40 BD52 BD53 4H039 CA66 CD10 CD30
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリル酸エステルの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 (メタ) アクリル酸と炭素数1~4の脂肪族アルコールとを酸性触媒の存在下にエステル化反応に供して(メタ)アクリル酸エステルを製造するエステル化工程、および(メタ)アクリル酸エステル含有混合物から(メタ)アクリル酸エステルを分離、精製する、酸分離塔、軽沸物分離塔および精留塔を含む分離・精製工程を経て(メタ)アクリル酸エステルを製造する方法において、精留塔の缶出液中に含まれる重合防止剤を有効に再利用するとともに、缶出液中の残留(メタ)アクリル酸エステルを効率よく回収する方法を提供する。

【解決手段】 精留塔の缶出液をエステル化工程および/または分離・精製工程に循環する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (メタ)アクリル酸と炭素数1～4の脂肪族アルコールとを酸性触媒の存在下にエステル化反応に供して(メタ)アクリル酸エステルを製造するエステル化工程、および(メタ)アクリル酸エステル含有混合物から(メタ)アクリル酸エステルを分離、精製する、酸分離塔、軽沸物分離塔および精留塔を含む分離・精製工程を経て(メタ)アクリル酸エステルを製造する方法において、上記精留塔の缶出液をエステル化工程および/または分離・精製工程に循環することを特徴とする(メタ)アクリル酸エステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は(メタ)アクリル酸エステルの製造方法、詳しくは(メタ)アクリル酸とアルコールとのエステル化反応を行うエステル化工程および酸分離塔、軽沸物分離塔および精留塔を含む分離・精製工程を経て(メタ)アクリル酸エステルを製造する方法において、精留塔の缶出液をエステル化工程および/または分離・精製工程に循環して、缶出液中の重合防止剤を再利用する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】(メタ)アクリル酸と炭素数1～4の脂肪族アルコールとを酸性触媒の存在下にエステル化し、得られるエステル化反応混合物から(メタ)アクリル酸エステルを分離、精製して(メタ)アクリル酸エステルを製造することは工業的に一般に行われている。

【0003】エステル化反応混合物から(メタ)アクリル酸エステルを分離、精製する方法としては、例えば、特公平7-64787号公報には、アルコール回収塔、軽沸物分離塔および高沸物分離塔を設けて(メタ)アクリル酸エステルを分離、精製し、高純度の(メタ)アクリル酸エステルを得る方法が記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】(メタ)アクリル酸エステルを高収率で製造すること、また(メタ)アクリル酸エステルの製造コストを低減して、(メタ)アクリル酸エステルを経済的に有利に製造することは工業的に望ましいことはいうまでもない。かくして、本発明の目的は、(メタ)アクリル酸エステルを高収率、かつ経済的に有利に製造する方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らの検討によれば、前記特公平7-64787号公報に記載の方法によれば、高沸物分離塔の缶出液に含まれる重合防止剤には大きな変質はなく、そのままエステル化工程および分離・精製工程に循環して、再利用でき、また(メタ)アクリル酸エステルを高収率で得られることがわかった。本発明は、このような知見に基づいて完成されたものである。なお、上記缶出液に含まれる重合防止剤に大きな変

質がないことは本発明者らによって初めて見出されたものである。

【0006】すなわち、本発明は、(メタ)アクリル酸と炭素数1～4の脂肪族アルコールとを酸性触媒の存在下にエステル化反応に供して(メタ)アクリル酸エステルを製造するエステル化工程、および(メタ)アクリル酸エステル含有混合物から(メタ)アクリル酸エステルを分離、精製する、酸分離塔、軽沸物分離塔および精留塔を含む分離・精製工程を経て(メタ)アクリル酸エステルを製造する方法において、該精留塔の缶出液をエステル化工程および/または分離・精製工程に循環することを特徴とする(メタ)アクリル酸エステルの製造方法である。

【0007】

【発明の実施の形態】図1は、本発明の方法の一実施態様を示す系統図であり、図2は、他の実施態様を示す系統図である。図1、2において、1はエステル化反応器、2は酸分離塔、3は軽沸物分離塔、4は精留塔、5は高沸物分離塔を示す。以下、図1に基づいて本発明を説明する。

【0008】エステル化反応器1では、(メタ)アクリル酸と炭素数1～4の脂肪族アルコール(メタノール、エタノールなど)とを酸性触媒(強酸性陽イオン交換樹脂など)の存在下にエステル化反応に供して(メタ)アクリル酸エステルを製造する。

【0009】エステル化反応器1で得られる(メタ)アクリル酸エステルを含有した混合物(本発明では(メタ)アクリル酸エステル含有混合物という)は、酸分離塔2に導入し、ここで(メタ)アクリル酸を分離し、残りの生成(メタ)アクリル酸エステル、未反応アルコール、水などを含有混合物を塔頂から回収する。

【0010】この混合物を油水分離し、油相分は、軽沸物分離塔3に導入し、ここで生成(メタ)アクリル酸エステルの一部、未反応アルコール、水などを留出させ、塔底から残りの粗製(メタ)アクリル酸エステルを回収する。

【0011】次に、この粗製(メタ)アクリル酸エステルは精留塔4に供給して、塔頂から製品(メタ)アクリル酸エステルを回収する。そして、缶出液は、例えば酸分離塔2、あるいは軽沸物分離塔3に循環して、缶出液中の重合防止剤を再利用する。

【0012】本発明の特徴は、精留塔4からの缶出液をエステル化工程および/または分離・精製工程の任意の箇所に循環する。具体的にはエステル化反応器1、酸分離塔2、軽沸物分離塔3および精留塔4、あるいはさらに高沸物分離塔5のいずれか一つ、あるいは二つ以上に循環する点にある。これにより、精留塔4の缶出液に含まれる重合防止剤をエステル化工程および分離・精製工程での重合防止のために再利用することができる。このため、エステル化工程および分離・精製工程で使用する

る新規の重合防止剤の量を低減することができ、しかも缶出液に含まれている(メタ)アクリル酸エステルを効果的に回収できるため、高収率で(メタ)アクリル酸エステルを製造することが可能となる。

【0013】重合防止剤としては、この種の反応に一般に用いられているものを使用することができる。例えば、ハイドロキノン、フェノチアジン、1-ブチルカテコール、p-ベンゾキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、メチレンブルー、ジフェニルアミン、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリシノオキシルなどのN-オキシル化合物などを単独、または2種以上の混合物として使用することができる。

【0014】図2に示す態様においては、抽出塔14を設ける。そして、この抽出塔14に酸分離塔2からの(メタ)アクリル酸エステル、未反応アルコール、水などを含む混合物を導入し、ここで水で抽出して得られる油相分を軽沸物分離塔3に導入する。軽沸物分離塔3で得られる粗(メタ)アクリル酸エステルは精留塔4に導入して、塔頂から製品(メタ)アクリル酸エステルを回収する。そして、缶出液は、例えば酸分離塔2、あるいは軽沸物分離塔3に循環して、缶出液中の重合防止剤を再利用する。

【0015】上記缶出液の循環位置については、図1に示す態様と同様であり(ただし、抽出塔14は除く)、エステル化工程および分離・精製工程に任意の箇所に循環することができる。

【0016】本発明においては、精留塔4からの缶出液は、その全量をエステル化工程および/または分離・精製工程に循環しても、あるいはその一部を循環してもよい。

【0017】

【発明の効果】本発明の方法によれば、精留塔の缶出液に含まれる重合防止剤を効果的に再利用できるので、(メタ)アクリル酸エステルの製造コストを低減できる。また、缶出液中の残留(メタ)アクリル酸エステルを効果的に回収できるので、(メタ)アクリル酸エステルを高収率で製造することができる。

【0018】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

【0019】実施例1

図1に示す系統図にしたがってアクリル酸ブチルの製造を行った。重合防止剤としてフェノチアジンを0.1重量%含有するアクリル酸0.15kg/h、n-ブタノール0.16kg/hおよび酸分離塔2の塔底液との一部を導入した高沸物分離塔5の塔頂液とを混合した。アクリル酸ブチル56.2重量%、アクリル酸25.3重量%、n-ブタノール7.1重量%、水2.0重量%、およびフェノチアジンを含む高沸物9.4重量%の液1.34kg/hを触媒として強酸性陽イオン交換樹

脂を入れたガラス製のエステル化反応器1に導入し、軽沸物分離塔3の塔頂より回収されたn-ブタノールを含有する回収液はエステル化反応器1に付属した蒸留塔(ディクソンパッキング充填塔)に導入した。塔頂から反応により生成する水を除去しながら、エステル化反応器1からアクリル酸ブチル60.2重量%、アクリル酸20.0重量%、n-ブタノール9.4重量%、水2.3重量%、およびフェノチアジンを含む高沸物8.1重量%の反応液1.70kg/hを得た。

【0020】この反応液をガラス製で内径50mmのオールダーショウ型蒸留塔(全段20)の酸分離塔2の塔底に導入し、塔頂より実質的にアクリル酸を含有しないアクリル酸ブチル、n-ブタノール、水の混合物を留出させた。この際、酸分離塔2における重合を防止するために、還流液にフェノチアジンを5g/h溶解させて導入した。

【0021】次に、酸分離塔2の留出液は酸分離塔2に付属した油水分離器6で油相に分離し、油相はガラス製で内径32mmのオールダーショウ型蒸留塔(全段20)の軽沸物分離塔3の上から6段目に導入した。軽沸物分離塔3の塔頂から回収されるアクリル酸ブチル76.1重量%、n-ブタノール13.3重量%、水10.6重量%の液0.08kg/hをエステル化反応器1に付属した蒸留塔に戻し、塔底からは実質的にn-ブタノールを含まない粗製アクリル酸ブチル0.26kg/hを抜き出し、精留塔4の塔底に導入した。この際、軽沸物分離塔3における重合を防止するために還流液にフェノチアジンを1g/h溶解させて導入した。

【0022】酸分離塔2の塔底からはアクリル酸ブチル55.8重量%、アクリル酸25.1重量%、n-ブタノール7.0重量%、水2.0重量%、およびフェノチアジンを含む高沸物重量10.1%の液を1.36kg/hで抜き出し、一部をガラス製で内径32mmのオールダーショウ型蒸留塔(全段5)の高沸物分離塔5の塔頂に導入し、塔底より高沸物を廃棄し、留出液は酸分離塔2からの残りの塔底液とともにエステル化反応器1に戻した。

【0023】ガラス製で内径32mmのオールダーショウ型蒸留塔(全段10)の精留塔5には、重合防止のために還流からハイドロキノンモノメチルエーテル1g/hを還流液に溶解させて導入し、塔頂から製品のアクリル酸ブチルを0.25kg/hで得た。塔底からは前の工程から持ち込まれたフェノチアジンおよびハイドロキノンモノメチルエーテルを含めてアクリル酸ブチルを回収した。この缶出液を分析したところ、投入されたフェノチアジンの97%およびハイドロキノンモノメチルエーテルの99%が残存しており、酸分離塔2および軽沸物分離塔3の安定剤として再使用した。

【0024】実施例2

図2に示す系統図にしたがってアクリル酸メチルの製造

を行った。強酸性陽イオン交換樹脂を触媒として充填したステンレス製のエステル化反応器 1 に、重台防止剤としてハイドロキノン を 0.1 重量% 添加したアクリル酸 1.00 kg/h、メタノール 0.43 kg/h と酸分離塔 2 の塔底液とその一部を導入した高沸物分離塔 5 の塔頂液とを混合した回収液およびアルコール回収塔 13 の塔頂より回収されたメタノールを含有する回収液を合わせたアクリル酸メチル 10.8 重量%、アクリル酸 51.4 重量%、メタノール 13.8 重量%、水 4.7 重量%、およびハイドロキノンを含む高沸物 19.3 重量% の液 4.17 kg/h を導入したところ、エステル化反応器 1 の出口においてアクリル酸メチル 38.0 重量%、アクリル酸 27.5 重量%、メタノール 3.6 重量%、水 10.5 重量%、およびハイドロキノンを含む高沸物 20.4 重量% の反応液を得た。

【0025】この反応液をガラス製で内径 50 mm のオールダーショウ型蒸留塔（全段 20）の酸分離塔 2 の塔底に導入し、塔頂より実質的にアクリル酸を含有しないアクリル酸メチル 90.1 重量%、メタノール 3.3 重量%、水 6.6 重量% を 3.93 kg/h で留出させた。この際に酸分離塔 2 における重台を防止するために還流液にハイドロキノン を 2.5 g/h 溶解させて導入した。酸分離塔 2 の塔底からはアクリル酸メチル 13.8 重量%、アクリル酸 44.9 重量%、メタノール 0.8 重量%、水 7.0 重量%、およびハイドロキノンを含む高沸物 33.4 重量% の液を 2.55 kg/h で抜き出し、一部をガラス製で内径 32 mm のオールダーショウ型蒸留塔（全段 5）の高沸物分離塔 5 の塔頂に導入して塔底より高沸物を廃棄し、留出液を酸分離塔 2 からの残りの塔底液とともにエステル化反応器 1 に戻した。

【0026】次に、酸分離塔 2 の留出液および軽沸物分離塔 3 のアクリル酸メチル 15.5 重量%、メタノール 4.5 重量%、水 80.0 重量% を含有する留出液 0.14 kg/h を内径 100 mm でクーニ式液-液抽出塔 14 に導入し、水 1.29 kg/h により抽出しアクリル酸メチル 96.7 重量%、メタノール 0.2 重量%、水 3.1 重量% の油相を 3.59 kg/h で得た。水相はアルコール回収塔 13 に導入して塔頂より 0.24 kg/h で留出させ、エステル化反応器 1 に循環し、塔底液はその一部を抽出塔 14 に導入する水として再使用し

た。

【0027】抽出塔 14 より得られた油相はガラス製で内径 50 mm のオールダーショウ型蒸留塔（全段 20）の軽沸物分離塔 3 の上から 10 段に導入し、常圧において塔頂からメタノールおよびアクリル酸メチルを回収して抽出塔 14 に戻し、塔底から得られた実質的にメタノールを含有しない粗製のアクリル酸メチルは酸分離塔 2 の還流液として使用する以外は精留塔 4 の塔底に 1.14 kg/h で導入した。この際に軽沸物分離塔 3 における重台を防止するために還流液にハイドロキノン を 2.5 g/h 溶解させて導入した。

【0028】ガラス製で内径 32 mm のオールダーショウ型蒸留塔（全段 10）の精留塔 4 は重台防止のため還流からハイドロキノン 2.5 g/h を還流液に溶解させて導入し、塔頂から製品のアクリル酸メチルを 1.09 kg/h で得た。塔底からは前の工程から持ち込まれるハイドロキノンを含めて、アクリル酸メチルとともに回収した。この缶出液を分析したところ、投入されたハイドロキノンの 98% が残存しており、酸分離塔 2 および軽沸物分離塔 3 の安定剤として再使用した。

【0029】

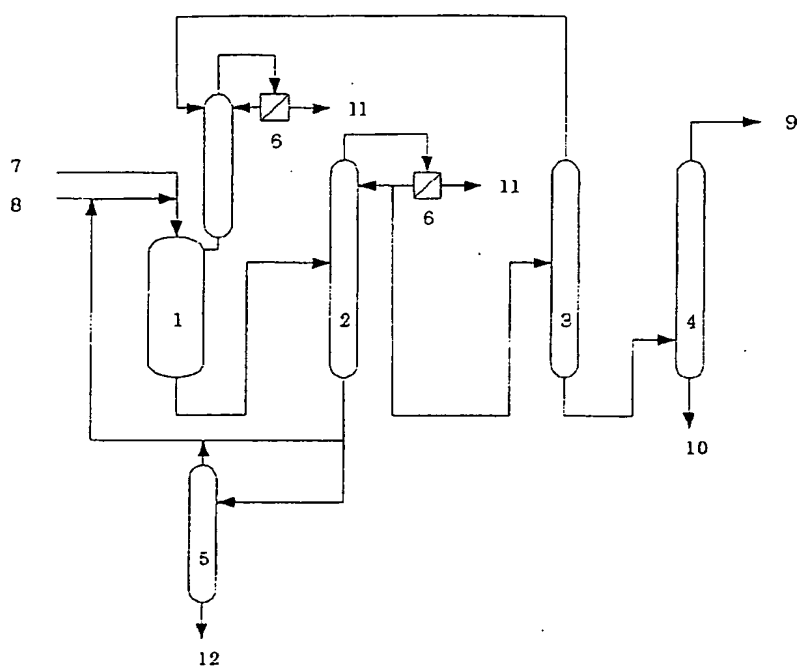
【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の方法の一実施態様を示す系統図である。

【図 2】 他の実施態様を示す系統図である。

- 1 エステル化反応器
- 2 酸分離塔
- 3 軽沸物分離塔
- 4 精留塔
- 5 高沸物分離塔
- 6 油水分離器
- 7 原料アルコール
- 8 原料酸
- 9 製品
- 10 重台防止剤含有液（缶出液）
- 11 廃水
- 12 廃油
- 13 アルコール回収塔
- 14 抽出塔
- 15 水

【図1】



【図2】

